



# Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

**Invenzione Industriale**

N.

**MI2003 A 000372**

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

**22 GEN. 2004**

Roma, li .....

IL DIRIGENTE

*Paola*

**Dr.ssa Paola Giuliano**

**PATENT APPLICATION**

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re the Application of:

GUARDA, et al.

Group Art Unit: Not yet assigned

Application No.: NEW

Examiner: Not yet assigned

Filed: Concurrently Herewith

Attorney Dkt. No.: 108910-00125

For: LINEAR PERFLUOROPOLYETHERS HAVING AN IMPROVED  
THERMOOXIDATIVE STABILITY

**CLAIM FOR PRIORITY**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Date: February 25, 2004

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

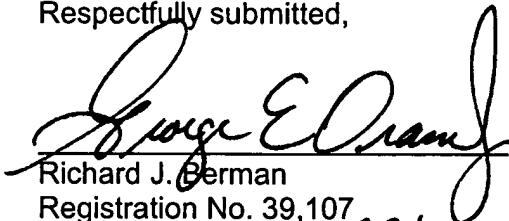
Italian Patent Application No. MI2003 A 000372 filed on March 3, 2003

In support of this claim, certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,

  
Richard J. Berman  
Registration No. 39,107  
27931

Customer No. 004372  
ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC  
1050 Connecticut Avenue, N.W.,  
Suite 400  
Washington, D.C. 20036-5339  
Tel: (202) 857-6000  
Fax: (202) 638-4810  
RJB/jch

AF 2744/031/IT

## AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A

## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione SOLVAY SOLEXIS S.p.A.Residenza MILANOcodice 000000

2) Denominazione \_\_\_\_\_

Residenza \_\_\_\_\_

codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELEcod. fiscale 000001044137015denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTSvia G.B. MORGAGNIn. 2città MILANOcap 20129(prov) MI

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via \_\_\_\_\_

n. \_\_\_\_\_

città \_\_\_\_\_

cap \_\_\_\_\_

(prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/ci/sci) \_\_\_\_\_

gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_

"PERFLUOROPOLIETTERI LINEARI AVENTI MIGLIORATA STABILITÀ TERMOSSIDATIVA"

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_

N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) GUARDA PIER ANTONIO

3) \_\_\_\_\_

2) MARCHIONNI GIUSEPPE

4) \_\_\_\_\_

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato  
S/R

1) \_\_\_\_\_

2) \_\_\_\_\_

## SCIoglimento RISERVE

Data N° Protocollo

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI

## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. ps.

Doc. 1) ☐ PROVn. pag. 2,2

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) \_\_\_\_\_

Doc. 2) ☐ PROV

n. tav. \_\_\_\_\_

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) \_\_\_\_\_

Doc. 3) ☐ RIS

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale \_\_\_\_\_

Doc. 4) ☐ RIS

designazione inventore \_\_\_\_\_

Doc. 5) ☐ RIS

documenti di priorità con traduzione in italiano \_\_\_\_\_

Doc. 6) ☐ RIS

autorizzazione o atto di cessione \_\_\_\_\_

Doc. 7) ☐

\_\_\_\_\_

8) attestati di versamento, totale € DUECENTO VANTONO/80=COMPILATO IL 03/03/2003

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

P. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.CONTINUA SI/NO (N.O)SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO (S.I)

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 000372

Reg. A.

L'anno DIEMILATRE

il giorno \_\_\_\_\_

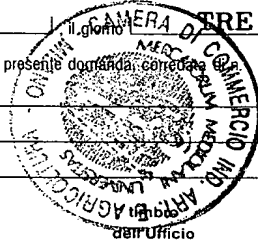
del mese di

MARZO

Il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata da \_\_\_\_\_ fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto soprariportato.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

L'UFFICIALE ROGANTE  
M. CORTONESI

## RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA MI2003A 000372 REG. A  
NUMERO BREVETTO

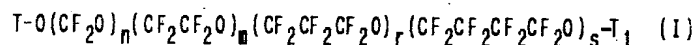
DATA DI DEPOSITO 03/03/2003 AF 2744/031  
DATA DI RILASCIO

**D. TITOLO**

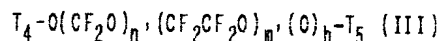
**"PERFLUOROPOLIETERI LINEARI AVENTI MIGLIORATA STABILITA' TERMOOSSIDATIVA"**

## L. RIASSUNTO

PERFLUOROPOLIETERI LINEARI DI FORMULA



IN CUI  $n$ ,  $m$ ,  $r$ ,  $s$  SONO NUMERI TALI CHE IL PESO MOLECOLARE MEDIO NUMERICO DEL POLIMERO E' COMPRESO TRA 700 E 100.000 E IL RAPPORTO  $n/(n+m+r+s)$  VARIA DA 0,05 A 0,40,  
E RELATIVO PROCESSO DI PREPARAZIONE MEDIANTE ADDIZIONE DI UN PERFLUOROPOLIETERE PEROSSIDICO DI FORMULA (III)



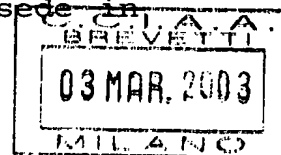
AVENTE UN PO DA 1,8 A 4, AD UN OLIO PERFLUOROPOLIETEREO PRERISCALDATO AD UNA TEMPERATURA COMPRESA TRA 150°C E 250°C E SUCCESSIVA FLUORURAZIONE ESAURIENTE DEL PRODOTTO OTTENUTO.

## M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

SOLVAY SOLEXIS S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in  
Milano, Via Turati, 12.



\* \* \* \* \*

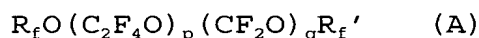
La presente invenzione riguarda oli perfluoropolieterei (PFPE) ad elevata stabilità termoossidativa in presenza di metalli, e il relativo processo di preparazione.

In particolare i perfluoropolieterei dell'invenzione hanno un'elevata stabilità termoossidativa combinata con un elevato indice di viscosità e con un basso valore di pour point.

Più in particolare i perfluoropolieterei dell'invenzione comprendono unità  $-C_2F_4O-$ ,  $-CF_2O-$ , in quantità predominanti.

Sono noti e commercializzati oli perfluoropolieterei ottenuti per polimerizzazione ossidativa di perfluoroolefine.

In particolare sono noti perfluoropolieterei aventi formula generale



con  $R_f$  ed  $R_{f'}$  uguali o diversi tra loro scelti tra  $CF_3-$ ,  $C_2F_5-$ ,  $ClCF_2-$ ,  $ClCF_2CF_2-$ ; p e q sono indici variabili, la cui somma dà il peso molecolare medio numerico e il cui rapporto p/q varia da 0,1 a 10. I gruppi perfluoroetilenossido  $-CF_2CF_2O-$  e perfluorometilenossido  $-CF_2O-$  sono distribuiti statisticamente lungo la catena polimerica. Detti perfluoropolieterei sono prodotti commercializzati dalla Richiedente come Fomblin® Z.

Essi vengono ottenuti per polimerizzazione ossidativa del

tetrafluoroetilene, si veda ad esempio US 3.715.378 e US 5.744.651, successivo trattamento termico e fluorurazione esauriente dei terminali, si veda ad esempio US 4.664.766.

I perfluoropolietteri di formula (A) sono dotati di un'ottima combinazione di proprietà, in particolare un alto indice di viscosità (V.I.), maggiore di 240, generalmente compreso tra 250 e 360, un'elevata stabilità termica, e un valore di pour point inferiore a  $-50^{\circ}\text{C}$ , in generale compreso tra  $-60$  e  $-90^{\circ}\text{C}$ . La combinazione di queste proprietà rende i perfluoropolietteri di formula (A) adatti come lubrificanti in un ampio intervallo di temperature, in particolare anche a basse temperature.

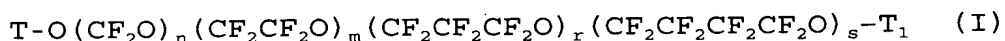
Tuttavia essi presentano una stabilità termoossidativa non elevata in presenza di metalli per cui si ha una degradazione dell'olio perfluoropoliettereo quando si opera a temperature maggiori di  $200^{\circ}\text{C}$ . Pertanto detti oli hanno un uso più limitato, generalmente richiedono l'aggiunta di additivi per poter operare alle alte temperature (si vedano gli esempi di confronto).

Era pertanto sentita l'esigenza di avere a disposizione oli perfluoropolietterei simili a quelli di formula (A) (tipo Fomblin® Z) ma dotati di migliorata stabilità termoossidativa in presenza di metalli mantenendo sostanzialmente la combinazione delle proprietà reologiche di detti oli di formula (A) come l'elevato indice di viscosità ed il basso pour

point.

Sono stati ora sorprendentemente ed inaspettatamente trovati perfluoropolietteri che soddisfano il problema tecnico sopra indicato.

Costituiscono un oggetto della presente invenzione perfluoropolietteri aventi la seguente formula di struttura:



in cui:

- T e T<sub>1</sub>, uguali o diversi tra loro sono scelti tra CF<sub>3</sub>-, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-, ClCF<sub>2</sub>-, ClCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-;
- n, m, r, s sono numeri interi tali che il peso molecolare medio numerico è compreso tra 700 e 100.000, preferibilmente tra 1.500 e 20.000;
- il rapporto m/n è compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 2 e 10;
- il rapporto (r+s)/(n+m+r+s) è compreso tra 0,05 e 0,2, preferibilmente tra 0,07 e 0,2;
- il rapporto n/(n+m+r+s) varia da 0,05 a 0,40, preferibilmente da 0,1 a 0,3;

in cui le unità perfluoroossialchileniche sono statisticamente distribuite lungo la catena polimerica.

I prodotti dell'invenzione trovano applicazione nel campo della lubrificazione, in particolare hanno le stesse applicazioni dei prodotti commerciali di formula (A) (Fomblin® Z) ma presentano una più elevata stabilità termoossidativa in pre-

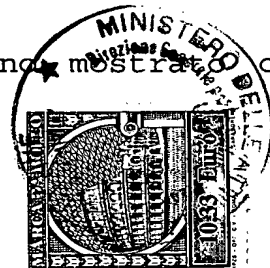
senza di metalli. In particolare i prodotti di formula (I) aventi peso molecolare medio numerico compreso tra 1.500 e 20.000 (viscosità tra 10 cSt e 1.000 cSt a 20°C), sono utilizzati come oli lubrificanti che presentano un'elevata stabilità termoossidativa.

Rispetto agli oli perfluoropolieteri noti aventi viscosità confrontabile gli oli perfluoropolieteri dell'invenzione presentano un incremento di stabilità termoossidativa in presenza di metalli di circa 30°C o superiore.

La stabilità dei composti di formula (I) negli usi come lubrificanti può essere ulteriormente migliorata additivandoli con stabilizzanti termici di perfluoropolieteri. Si possono citare, ad esempio, perfluoropolieteri con funzionalità del tipo fosfine, fosfati, fosfazenici, benzotioazoli, triazine, ammine, ammine sostituite.

Inoltre i prodotti dell'invenzione di formula (I), oltre ad essere caratterizzati da un'elevata stabilità termoossidativa, mostrano anche un elevato indice di viscosità (V.I.), in generale maggiore di 250, preferibilmente maggiore di 290, associato ad un valore di pour point inferiore a -50°C, preferibilmente inferiore a -60°C. Detta combinazione di proprietà permette l'impiego dei composti dell'invenzione come lubrificanti in un ampio intervallo di temperature, anche a basse temperature.

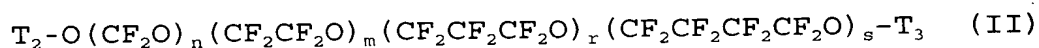
Prove effettuate dalla Richiedente hanno mostrato che





prodotti aventi la stessa struttura dei prodotti dell'invenzione di formula (I) ma con valori di almeno uno dei rapporti  $m/n$  e  $(r+s)/(n+m+r+s)$ , non rientranti negli intervalli che caratterizzano i prodotti di formula (I), non presentano la combinazione delle proprietà dei prodotti dell'invenzione, in particolare la stabilità termoossidativa in presenza di metalli.

Costituiscono un altro oggetto della presente invenzione perfluoropolietere lineari aventi la seguente formula di struttura:



in cui:

- $T_2$ ,  $T_3$ , uguali o diversi tra loro sono scelti tra  
 $-(CF_2)_zCOF$  in cui  $z = 0, 1, 2, 3$ ,  $CF_3-$ ,  $CF_3CF_2-$ ,  $C_3F_7-$ ,  
 $C_4F_9-$ ,  $ClCF_2-$ ,  $ClCF_2CF_2-$ , dove le moli totali dei gruppi terminali comprendono dallo 0,5% in moli al 50% in moli di gruppi  $-COF$ ;
- $n$ ,  $m$ ,  $r$ ,  $s$  sono numeri interi tali che il peso molecolare medio numerico del polimero è compreso tra 700 e 100.000, preferibilmente tra 1.500 e 20.000;
- il rapporto  $m/n$  è compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 2 e 10;
- il rapporto  $(r+s)/(n+m+r+s)$  è compreso tra 0,05 e 0,2, preferibilmente tra 0,07 e 0,2;
- il rapporto  $n/(n+m+r+s)$  varia da 0,05 a 0,4, preferibil-



mente da 0,1 a 0,3;

in cui le unità perfluoroossialchileniche sono statisticamente distribuite lungo la catena polimerica.

Mediante fluorurazione esauriente dei composti di formula (II) è possibile ottenere i composti di formula (I).

I prodotti di formula (II) contenenti i terminali -COF possono essere utilizzati per conferire oleo- e idrorepellenza a vari materiali, per esempio materiali lapidei.

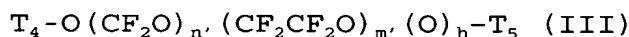
Inoltre detti composti contenenti gruppi terminali -COF si possono trasformare in altri composti con altri gruppi terminali funzionali, ad esempio -COOH mediante idrolisi, oppure -COOR (con  $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ) mediante idrolisi in ambiente idroalcolico. Questi ultimi composti possono essere trasformati in altri composti con terminali funzionali classici della chimica organica, ad esempio, in gruppi funzionali del tipo amminico, alcolico, aldeidico, salificato, nitrilico, ammidico. Si veda ad esempio US 3.810.874. Questi composti trovano applicazione nella modifica superficiale di vari substrati per conferire ad essi proprietà quali ad esempio idro- e oleorepellenza o riduzione del coefficiente d'attrito, oppure possono essere impiegati come comonomeri per l'ottenimento di polimeri a blocchi quali ad esempio poliesteri, poliuretani o poliammidi per l'impiego a basse temperature.

Il processo di preparazione dei composti di formula (II) è costituito dalla fase a) del processo di preparazione dei

composti di formula (I) che viene descritto qui di seguito.

Costituisce un altro oggetto della presente invenzione il processo per la preparazione dei PFPE di formula (I) comprendente le seguenti fasi:

- a) preparazione del composto di formula (II) mediante addizione graduale, sotto agitazione, del composto perossidico di formula (III)



in cui  $T_4$ ,  $T_5$ , uguali o diversi tra loro, sono scelti tra  $CF_3-$ ,  $CF_3CF_2-$ ,  $-COF$ ,  $-CF_2COF$ ,  $XCF_2-$ ,  $XCF_2CF_2-$  in cui  $X = Cl$ ,  $-OR''_f$  in cui  $R''_f$  è un perfluoroalchile  $C_1-C_3$ , avente un rapporto  $n'/(n'+m')$  da 0,05 a 0,25 e un rapporto  $h/(n'+m')$  da 0,1 a 0,3 ed un contenuto di PO, definito come grammi di ossigeno attivo/100 grammi di prodotto, da 1,8 a 4, preferibilmente da 2 a 3,8, ad un mezzo di reazione costituito da un olio perfluoropolietereo, contenuto in un reattore, mantenuto ad una temperatura costante compresa tra 150°C e 250°C, preferibilmente 230-250°C, in modo da avere un PO della miscela di reazione tra 0 e 0,5, preferibilmente tra 0 e 0,2, estraendo in continuo la miscela di reazione e riscaldando le frazioni raccolte non contenenti l'olio perfluoropolietereo iniziale a temperature comprese tra i 220 e 250°C fino a completa eliminazione dei residui gruppi perossidici, ottenendo il composto di formula

(II);

- b) fluorurazione del composto (II) con l'ottenimento del com-posto di formula (I).

In alternativa la fase a) può essere effettuata utilizzando come mezzo di reazione, invece dell'olio perfluoropolietereo, il composto di formula (II) precedentemente preparato.

I perfluoropolietteri perossidici di formula (III) sono composti noti e possono essere preparati mediante ossipolimerizzazione del tetrafluoroetilene a temperature comprese tra  $-100^{\circ}\text{C}$  e  $-40^{\circ}\text{C}$ , iniziata fotochimicamente o con iniziatore chimico radicalico. Si veda ad esempio il brevetto US 5.744.651.

Nella fase a) il composto (III) viene addizionato al mezzo di reazione preriscaldato, preferibilmente con una portata compresa tra 0,1 e 1,3 kg/h per Kg di mezzo di reazione.

Il processo di fluorurazione della fase b) è noto e può essere effettuato con fluoro gassoso a temperature comprese tra  $150$  e  $250^{\circ}\text{C}$  e/o fotochimicamente a temperature comprese tra  $-40^{\circ}\text{C}$  e  $+200^{\circ}\text{C}$ . Si veda ad esempio US 4.664.766.

Dopo la fase b) è possibile sottoporre il composto (I) a distillazione molecolare per separare frazioni a diverso peso molecolare utili per i diversi usi nella lubrificazione. In questo modo si possono preparare sostanzialmente le stesse frazioni (grade) di Fomblin® Z commerciali ma con migliorata proprietà termoossidativa.



Quali oli perfluoropolieterei, da utilizzarsi sia nella preparazione dei composti di formula (I) e (II), possono essere utilizzati ad esempio i prodotti di formula (A) commercializzati come Fomblin® Z, o altri oli perfluoropolieterei quali ad esempio Fomblin® Y, Krytox®, Demnum®.

Seguono alcuni esempi a scopo illustrativo ma non limitativo della presente invenzione.

### ESEMPI

#### Caratterizzazione

##### - Viscosità cinematica

Le misure di viscosità cinematica sono state effettuate con viscosimetri di tipo Cannon-Fenske preventivamente tarati a 20°C, 40°C e a 100°C.

##### - Indice di viscosità

La determinazione dell'indice di viscosità viene effettuata utilizzando i dati di viscosità cinematica a 40°C e a 100°C applicando la norma ASTM D2270.

##### - Analisi termogravimetrica (TGA)

L'analisi termogravimetrica viene effettuata utilizzando lo strumento DU PONT 951, ponendo circa 20 mg di campione nella cella di misura in platino e utilizzando una rampa di temperatura pari a 10°C/min in atmosfera di aria.

##### - Pour Point

E' stato misurato secondo il metodo ASTM D97-66.

- **Peso molecolare medio numerico**

E' stato determinato mediante analisi NMR <sup>19</sup>F.

- **Determinazione del contenuto perossidico (PO) mediante titolazione iodometrica**

L'analisi del contenuto perossidico dell'olio perfluoropolietereo viene effettuata secondo la seguente procedura: si scioglie una quantità pesata di olio (alcuni grammi) in circa 20 ml di un solvente alogenato (CFC 113 o Galden® ZV 60), si aggiungono 1 ml di acido acetico e 30 ml di una soluzione di sodio ioduro al 5% in alcol isopropilico. Si pone sotto vigorosa agitazione per circa 15 minuti e si titola lo iodio sviluppato dalla reazione con il perossido con una soluzione acquosa di sodio tiosolfato a titolo noto, utilizzando un titolatore potenziometrico Mettler DL 40 corredato con elettrodo di platino ed elettrodo di riferimento. Il contenuto di perossido PO viene espresso come g di ossigeno attivo (PM = 16) per 100 g di olio.

- **Stabilità termoossidativa**

Come misura di stabilità termoossidativa, sia in presenza di metalli che in assenza, si intende la temperatura alla quale si ha una perdita del 50% in peso del prodotto determinata mediante analisi termogravimetrica.

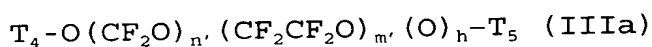
**Esempio 1**

In un pallone di vetro da 500 ml, munito di agitazione,

imbuto gocciolatore, ingresso per azoto e di un sifone per l'uscita del gas e del liquido collocato in modo che il livello dei reagenti nel pallone venga mantenuto costante, si caricano 195 g di un perfluoropolietere di formula (A) in cui  $R_f$ ,  $R_f'$  sono  $-CF_3$ ,  $-C_2F_5$ ,  $ClCF_2-$ ,  $ClCF_2CF_2-$ ,  $p/q$  pari a 0,75 e avente un peso molecolare medio numerico di 12.000.

Si pone sotto agitazione, e si scalda con bagno ad olio fino a raggiungere una temperatura di 230°C.

172 grammi/h di un perfluoropolietere perossidico di formula



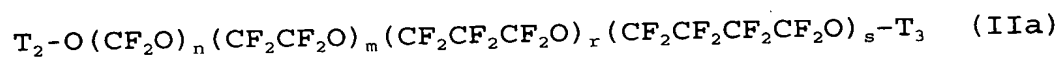
dove i terminali  $T_4$ ,  $T_5$  sono  $CF_3-$  (8%) e  $CF_3CF_2-$  (92%), il peso molecolare medio numerico è pari a 9.060, con  $h/(m'+n') = 0,16$  tale per cui il contenuto perossidico (PO) determinato mediante analisi iodometrica risulta pari a 2,3 g ossigeno attivo/100g di perfluoropolietere e il rapporto molare  $n'/(n'+m') = 0,229$  con un contenuto di unità eterree  $CF_2O-$  pari a 0,204 moli/100 g di perfluoropolietere, vengono alimentati nel reattore per 10 ore, attraverso l'imbuto gocciolatore, fluendo contemporaneamente azoto.

Il prodotto raccolto nelle prime 6 ore viene scartato in quanto contiene perfluoropolietere di formula (A).

Nelle 4 ore successive si raccolgono 554 grammi di prodotto sostanzialmente non perossidico il quale viene successivamente riscaldato in un reattore agitato, a 240°C fino all'e-

eliminazione completa delle piccole quantità di PO residuo.

Si ottengono 537 g di prodotto avente la seguente formula di struttura:



dove i terminali  $T_2$ ,  $T_3$ , uguali o diversi tra loro, sono  $CF_3-$  (7% in moli),  $CF_3CF_2-$  (86%),  $CF_3CF_2CF_2-$  (3%),  $CF_3CF_2CF_2CF_2-$  (3%),  $-CF_2COF$  (1%); il peso molecolare medio numerico è pari a 6.950 e i rapporti molari delle unità di catena sono rispettivamente:  $m/n = 2,23$ ;  $n/(n+m+r+s) = 0,285$ ;  $(r+s)/(m+n+r+s) = 0,078$ .

Il prodotto viene introdotto in un reattore fotochimico, munito di lampada a mercurio ad alta pressione da 150W, e sottoposto a fluorurazione alla temperatura di 50°C con un flusso di fluoro pari a 5 litri/h. Dopo 11 ore il prodotto viene scaricato e all'analisi risulta essere il composto di formula  $T-O(CF_2O)_n(CF_2CF_2O)_m(CF_2CF_2CF_2O)_r(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_s-T_1$  (Ia)

in cui  $T$  e  $T_1$ , uguali o diversi tra loro sono  $CF_3-$  (10% in moli),  $CF_3CF_2-$  (85%),  $CF_3CF_2CF_2-$  (2,5%) e  $CF_3CF_2CF_2CF_2-$  (2,5%) con peso molecolare medio numerico pari a 6.930 e con rapporti molari delle unità di catena rispettivamente pari a  $m/n = 2,23$ ;  $n/(n+m+r+s) = 0,285$ ;  $(r+s)/(m+n+r+s) = 0,078$ .

Il prodotto così ottenuto viene sottoposto a distillazione molecolare sotto vuoto a 280°C ottenendo due frazioni: un distillato di 182 g pari al 34% e un residuo di 354 g pari a 66%. Il residuo di formula (Ia) ha un peso molecolare medio numerico di 11.600 e risulta avere una viscosità 229 cSt a



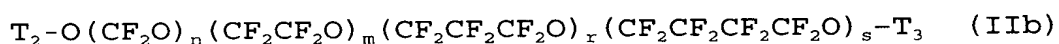


20°C, un pour point di -60°C e un indice di viscosità (V.I.) pari a 295.

Le caratteristiche di detto residuo come viscosità a 20°C sono dello stesso ordine di grandezza del Fomblin Z 25.

## Esempio 2

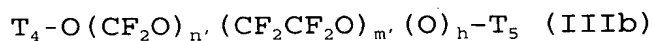
In un pallone di vetro da 500 ml, munito di agitazione, di imbuto gocciolatore, ingresso per azoto e di un sifone per l'uscita del gas e del liquido collocato in modo che il livello dei reagenti nel pallone venga mantenuto costante, si caricano 160 g di un perfluoropolietere di formula



in cui  $T_2$ ,  $T_3$ , uguali o diversi tra loro, sono  $CF_3-$  (8% in moli),  $CF_3CF_2-$  (87%),  $CF_3CF_2CF_2-$  (2%),  $CF_3CF_2CF_2CF_2-$  (2,5%),  $-CF_2COF$  (0,5%), avente un peso molecolare medio numerico 7.000, in cui i rapporti molari delle unità di catena sono rispettivamente:  $m/n = 2,51$ ;  $n/(n+m+r+s) = 0,261$ ;  $(r+s)/(m+n+r+s) = 0,075$ .

Si sottopone ad agitazione e si scalda con bagno ad olio fino a raggiungere una temperatura di 230°C.

Quindi si alimentano nel reattore per 6 ore, attraverso l'imbuto gocciolatore sotto flusso di azoto, 198 grammi/h di un perfluoropolietere perossidico di formula

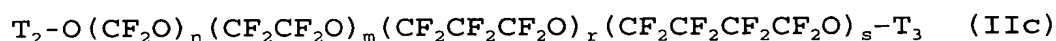


dove i terminali  $T_4$ ,  $T_5$  sono  $CF_3-$  (6% moli) e  $CF_3CF_2-$  (94%), il peso molecolare medio numerico è pari a 9.700, con  $h/(n'+m') = 0,185$  tale che il contenuto perossidico (PO) è pari a 2,7 g

ossigeno attivo/100g di perfluoropolietere e il rapporto molare  $n'/(n'+m') = 0,198$  con un contenuto di unità eterie  $-CF_2O-$  pari a 0,172 moli/100 g di perfluoropolietere.

Nelle 6 ore si raccolgono 840 grammi di prodotto sostanzialmente non perossidico il quale viene successivamente riscaldato in un reattore agitato, a 240°C fino all'eliminazione completa delle piccole quantità di PO residuo.

Si ottengono 814 g di prodotto avente la seguente formula di struttura

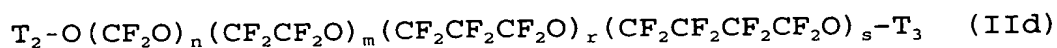


dove i terminali  $T_2$ ,  $T_3$ , uguali o diversi tra loro sono  $CF_3-$  (8%),  $CF_3CF_2-$  (87%),  $CF_3CF_2CF_2-$  (2%) e  $CF_3CF_2CF_2CF_2-$  (2,5%),  $-CF_2COF$  (0,5%); il peso molecolare medio numerico è pari a 7.000 e in cui i rapporti molari delle unità di catena sono rispettivamente:  $m/n = 2,51$ ;  $n/(n+m+r+s) = 0,261$ ;  $(r+s)/(m+n+r+s) = 0,075$ .

### Esempio 3

Con le stesse modalità dell'esempio 1, si caricano 250 g di perfluoropolietere di formula (A) dell'esempio 1, che viene scaldato a 230°C. Successivamente si alimentano 115 g/h del perfluoropolietere perossidico dell'esempio 2 per 14 ore. Il prodotto raccolto nelle prime 10 ore viene scartato in quanto contiene il perfluoropolietere di formula (A).

Nelle 4 ore successive si raccolgono 345 grammi di prodotto non perossidico avente la seguente formula



dove i terminali  $T_2, T_3$ , uguali o diversi tra loro, sono  $CF_3-$  (6%),  $CF_3CF_2-$  (84%),  $CF_3CF_2CF_2-$  (4%),  $CF_3CF_2CF_2CF_2-$  (5%),  $-CF_2COF$  (1%); il peso molecolare medio numerico è pari a 6.350, i rapporti molari tra le unità di catena sono rispettivamente  $m/n = 2,44$ ;  $n/(n+m+r+s) = 0,266$ ;  $(r+s)/(m+n+r+s) = 0,086$ .

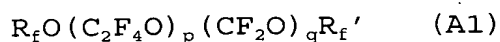
#### Esempio 4

Il prodotto ottenuto nell'esempio 1 avente peso molecolare pari a 11.600 viene addizionato con 2% di allumina ( $Al_2O_3$ ) e successivamente sottoposto ad analisi termogravimetrica (TGA). L'allumina viene normalmente impiegata come reagente per simulare la stabilità degli oli perfluoropolieterei in presenza di metalli al variare della temperatura.

L'analisi termogravimetrica effettuata fornisce un valore di  $T_{1/2}$ , cioè la temperatura alla quale si ha una perdita del 50% in peso del prodotto, pari a  $295^\circ C$ .

#### Esempio 5 (comparativo)

L'analisi TGA viene condotta su un Fomblin® Z 25 commerciale avente una viscosità di 245 cSt a  $20^\circ C$  e formula:



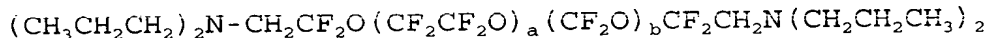
dove i terminali  $R_f, R_{f'}$ , uguali o diversi tra loro, sono  $CF_3-$  (49% in moli),  $CF_3CF_2-$  (6%),  $ClCF_2-$  (28%),  $ClCF_2CF_2-$  (17%); il rapporto  $p/q$  è pari a 0,64. Il contenuto di unità eteree  $-CF_2O-$  è pari a 0,672 moli/100 g di polimero.

L'olio viene addizionato con il 2% di allumina e sottoposto ad analisi TGA, come nell'esempio 4, ottenendo un valore di  $T_{1/2} = 260^{\circ}\text{C}$ .

Confrontando i risultati delle TGA si ricava che l'olio perfluoropolietereo dell'esempio 1 caratterizzato nell'esempio 4 risulta avere un incremento di stabilità termoossidativa di  $35^{\circ}\text{C}$  rispetto agli oli perfluoropolieterei commerciali di formula (A).

#### **Esempio 6**

Il prodotto ottenuto nell'esempio 1 avente peso molecolare pari a 11.600 viene addizionato con il 2% di allumina e con l'1% di stabilizzante bis-dipropilammina perfluoropolietere avente la seguente struttura:



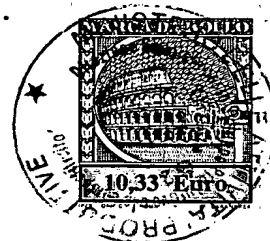
e un peso molecolare medio numerico di 2.000 e in cui il rapporto  $a/b = 0,67$ .

La miscela viene sottoposta ad analisi TGA nelle stesse condizioni dell'esempio 4 ottenendo un valore di  $T_{1/2}$  pari a  $324^{\circ}\text{C}$ .

#### **Esempio 7 (comparativo)**

Il Fomblin® Z 25 commerciale utilizzato nell'esempio 5 (comparativo) viene addizionato con il 2% di allumina e con l'1% dello stabilizzante utilizzato nell'esempio 6.

La miscela viene sottoposta a TGA nelle stesse condizioni dell'esempio 4 ottenendo un valore di  $T_{1/2}$  pari a  $297^{\circ}\text{C}$ .



L'olio perfluoropolietereo di formula (I) della presente invenzione, addizionato con uno stabilizzante, risulta avere un incremento di stabilità termoossidativa di 27°C rispetto agli oli perfluoropolieterei commerciali di formula (A) addizionati con lo stesso stabilizzante.

#### **Esempio 8**

5,07 g di prodotto ottenuto nell'esempio 1 avente peso molecolare pari a 11.600 vengono addizionati con 107 mg di allumina (2% in peso sul polimero) e scaldati a 200°C per 24 ore.

Alla fine del trattamento termico il perfluoropolietere risulta avere un peso molecolare medio pari a 10.300 (riduzione dell'11% rispetto al peso molecolare iniziale) e una perdita in peso pari al 4,9%.

Ripetendo la prova ma impiegando il Fomblin® Z 25 dell'esempio 5 (comparativo) si osserva la completa degradazione del perfluoropolietere commerciale (perdita in peso = 98%)

#### **Esempio 9**

Il prodotto ottenuto nell'esempio 1 avente peso molecolare pari a 11.600 viene sottoposto ad analisi termogravimetrica (TGA) in assenza di metalli.

L'analisi termogravimetrica effettuata in presenza di N<sub>2</sub> e di aria fornisce un valore di T<sub>1/2</sub> rispettivamente di 434°C e di 433°C.

## RIVENDICAZIONI

1. Perfluoropolietteri lineari aventi la seguente formula di struttura:



in cui:

- T e T<sub>1</sub>, uguali o diversi tra loro sono scelti tra CF<sub>3</sub>-, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-, ClCF<sub>2</sub>-, ClCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-;
- n, m, r, s sono numeri interi tali che il peso molecolare medio numerico è compreso tra 700 e 100.000, preferibilmente tra 1.500 e 20.000;
- il rapporto m/n è compreso tra 2 e 20, preferibilmente tra 2 e 10;
- il rapporto (r+s)/(n+m+r+s) è compreso tra 0,05 e 0,2, preferibilmente tra 0,07 e 0,2;
- il rapporto n/(n+m+r+s) varia da 0,05 a 0,40, preferibilmente da 0,1 a 0,3;

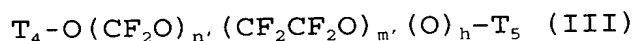
in cui le unità perfluoroossialchileniche sono statisticamente distribuite lungo la catena polimerica.

2. Perfluoropolietteri secondo la rivendicazione 1, in cui il peso molecolare medio numerico è compreso tra 1.500 e 20.000 (viscosità tra 10 cSt e 1.000 cSt a 20°C).
3. Perfluoropolietteri secondo le rivendicazioni 1-2 additivati con stabilizzanti termici di perfluoropolietteri.
4. Perfluoropolietteri secondo la rivendicazione 3, in cui gli stabilizzanti termici sono scelti tra perfluoropo-

lieteri aventi funzionalità del tipo fosfine, fosfati, fosfazeni, benzotioazoli, triazine, ammine, ammine sostituite.

5. Perfluoropolietteri secondo le rivendicazioni 1-4, in cui T e T<sub>1</sub> oltre ai significati indicati sono anche  $-(CF_2)_zCOF$  in cui  $z = 0, 1, 2, 3$ , e in cui le moli totali dei gruppi terminali comprendono dallo 0,5% in moli al 50% in moli di gruppi  $-COF$ .
6. Perfluoropolietteri secondo le rivendicazioni 1-5, in cui i terminali COF sono trasformati in altri gruppi funzionali.
7. Perfluoropolietteri secondo la rivendicazione 6, in cui i gruppi terminali funzionali sono scelti tra i gruppi funzionali COOH, COOR (con  $R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ ), amminico, alcolico, aldeidico, salificato, nitrilico, ammidico.
8. Processo per la preparazione dei perfluoropolietteri di formula (I) secondo la rivendicazione 1 comprendente le seguenti fasi:

- a) preparazione del composto della rivendicazione 5 mediante addizione graduale, sotto agitazione, del composto perossidico di formula (III)



in cui T<sub>4</sub>, T<sub>5</sub>, uguali o diversi tra loro sono scelti tra CF<sub>3</sub>-, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-, -COF, -CF<sub>2</sub>COF, XCF<sub>2</sub>-, XCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>- in cui X = Cl, -OR''<sub>f</sub> in cui R''<sub>f</sub> è un perfluoroalchile

$C_1-C_3$ ,

avente un rapporto  $n'/(n'+m')$  da 0,05 a 0,25 e un rapporto  $h/(n'+m')$  da 0,1 a 0,3 ed un contenuto di PO, definito come grammi di ossigeno attivo/100 grammi di prodotto, da 1,8 a 4, preferibilmente da 2 a 3,8,

ad un mezzo di reazione costituito da un olio perfluoropolietereo, contenuto in un reattore, mantenuto ad una temperatura costante compresa tra 150°C e 250°C, preferibilmente 230-250°C, in modo da avere un PO della miscela di reazione tra 0 e 0,5, preferibilmente tra 0 e 0,2, estraendo in continuo la miscela di reazione e riscaldando le frazioni raccolte non contenenti l'olio perfluoropolietereo iniziale a temperature comprese tra i 220 e 250°C fino a completa eliminazione dei residui gruppi perossidici, ottenendo il composto della rivendicazione 5;

b) fluorurazione del composto ottenuto in a) con l'ottenimento del composto di formula (I).

9. Processo secondo la rivendicazione 8, in cui la fase a) viene effettuata utilizzando come mezzo di reazione, invece di un olio perfluoropolietereo, il perfluoropolietere della rivendicazione 5.

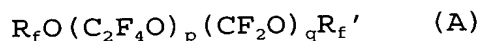
10. Processo secondo le rivendicazioni 8-9, in cui nella fase





a) il composto (III) viene addizionato al mezzo di reazione preriscaldato, con una portata compresa tra 0,1 e 1,3 kg/h per Kg di mezzo di reazione.

11. Processo secondo le rivendicazioni 8-10, in cui dopo la fase b) il composto (I) viene sottoposto a distillazione molecolare per separare frazioni a diverso peso molecolare.
12. Processo secondo le rivendicazioni 8-11, in cui l'olio perfluoropolietereo da utilizzarsi nella preparazione dei composti di formula (I) e della rivendicazione 5 è un perfluoropolietere di formula (A)



con  $R_f$  ed  $R_f'$  uguali o diversi tra loro scelti tra  $CF_3-$ ,  $C_2F_5-$ ,  $ClCF_2-$ ,  $ClCF_2CF_2-$ ; p e q sono indici variabili, la cui somma dà il peso molecolare medio numerico e il cui rapporto p/q varia da 0,1 a 10.

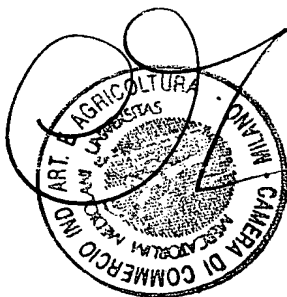
13. Uso dei perfluoropolieterei delle rivendicazioni 1-4 come lubrificanti.
14. Uso dei perfluoropolieterei delle rivendicazioni 5-7 per conferire idro- e oleo-repellenza a superfici.

Milano, - 3 MAR. 2003

p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)



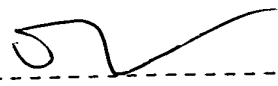
I, DANIELE SAMA

domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,  
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on **MARCH 3, 2003**  
**(No. MI2003 A 000372)**

in the name of **SOLVAY SOLEXIS S.p.A.**

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.



\_\_\_\_\_

Ministry of the Productive Activities  
General Direction for the Productive Development  
and the Competitiveness  
Patents and Trademarks Italian Office  
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the  
application for a patent of the industrial invention No.

MI2003 A 000372

It is hereby declared that the attached  
document is the true copy of the original  
document filed together with the above  
mentioned application for a patent, the  
data of which result from the enclosed  
filing minutes.

Rome, JAN. 22, 2004

Signed for the Director  
of the Department  
Dr. Paola Giuliano

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT  
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME  
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2744/031/IT

A. APPLICANT (I) applicant's code ☐ residence code ☐  
1) Surname, name/company, type SOLVAY SOLEXIS S.p.A.  
town, (prov.)/country MILANO identification code 0000003521920961  
2) Surname, name/company, type   
town, (prov.)/country  identification code

B. REPRESENTATIVE: representative's code ☐ prof.ref.no. ☐  
Surname name SAMA DANIELE tax code no. 0000010441370151  
Name of parent agency SAMA PATENTS  
Address G.B.Morgagni no. 2 town MILANO post code 20129 (prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE: name   
Address  no.  town  post code  (prov.)

D. TITLE: proposed class (sect./cl./subcl.):   
"LINEAR PERFLUOROPOLYETHERS HAVING AN IMPROVED THERMOOXIDATIVE STABILITY"

E. DESIGNATED INVENTORS:  
Surname, name Surname, name  
1) GUARDA PIER ANTONIO 3)   
2) MARCHIONNI GIUSEPPE 4)

F. PRIORITY: priority code ☐  
country type number date  
1)      
2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

|    |                                     |            |     |                                     |  |
|----|-------------------------------------|------------|-----|-------------------------------------|--|
| 1) | <input checked="" type="checkbox"/> | RES/YES    | no. | <input checked="" type="checkbox"/> | description with abstract and claims             |
| 2) | <input type="checkbox"/>            | RES/YES    | no. | <input type="checkbox"/>            | drawing figures                                  |
| 3) | <input checked="" type="checkbox"/> | RES/YES/NO |     |                                     | power of attorney                                |
| 4) | <input checked="" type="checkbox"/> | RES/YES/NO |     |                                     | designation of inventor                          |
| 5) | <input type="checkbox"/>            | RES/YES/NO | no. | <input type="checkbox"/>            | documents of ownership with Italian translations |
| 6) | <input type="checkbox"/>            | RES/YES/NO |     |                                     | authorisation                                    |
| 7) | <input type="checkbox"/>            | RES/YES/NO |     |                                     | complete name of applicant                       |

3) receipt for payment of ~~xxx~~ Euro 291,80=  date

Certified copy of this document required? YES/NO ☒ YES

COMPILED ON 03/03/2003 THE APPLICANT (S) p. SOLVAY SOLEXIS S.p.A.  
CONTINUATION YES/NO ☒ NO SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

C.C.I.A.A. MILANO code 15  
PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF   
STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO. MI2003A 000372 Reg. A  
Year 2003 day THREE of the month of MARCH  
The abovementioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE  Official stamp  THE REGISTRAR M. CORTONESI

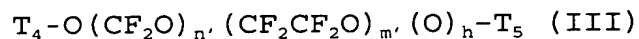
LINEAR PERFLUOROPOLYETHERS HAVING AN IMPROVED  
THERMOOXIDATIVE STABILITY

ABSTRACT

Linear perfluoropolyethers of formula:



wherein  $n$ ,  $m$ ,  $r$ ,  $s$  are integers such that the polymer number average molecular weight is comprised between 700 and 100,000 and the  $n/(n+m+r+s)$  ratio ranges from 0.05 to 0.40, and respective preparation process by addition of a peroxidic perfluoropolyether of formula (III):



having a PO from 1.8 to 4, to a perfluoropolyether oil preheated at a temperature comprised between 150°C and 250°C and subsequent exhaustive fluorination of the obtained compound.

Description of the industrial invention in the name of:  
SOLVAY SOLEXIS S.p.A., of Italian nationality, with head office in Milano, Via Turati, 12.

\* \* \* \* \*

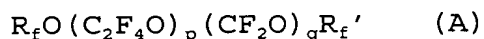
The present invention relates to perfluoropolyether oils (PFPE) having a high thermooxidative stability in the presence of metals, and the preparation thereof.

Specifically the invention perfluoropolyethers have a high thermooxidative stability combined with a high viscosity index and with a low pour point value.

More specifically the invention perfluoropolyethers comprise substantially  $-C_2F_4O-$ ,  $-CF_2O-$  units.

Perfluoropolyether oils obtained by oxidative polymerization of perfluoroolefins are known and marketed.

In particular perfluoropolyethers are known having formula:



with  $R_f$  and  $R_f'$  equal to or different from each other selected from  $CF_3-$ ,  $C_2F_5-$ ,  $ClCF_2-$ ,  $ClCF_2CF_2-$ ;  $p$  and  $q$  are variable indexes the sum of which gives the number average molecular weight and  $p/q$  ratio ranges from 0.1 to 10. The perfluoroethylenoxide  $-CF_2CF_2O-$  and perfluoromethylenoxide  $-CF_2O-$  units are statistically distributed along the polymeric backbone. These perfluoropolyethers are compounds marketed by

the Applicant as Fomblin® Z.

They are obtained by oxidative polymerization of tetrafluoroethylene, see for example USP 3,715,378 and USP 5,744,651, subsequent thermal treatment and exhaustive fluorination of the end groups, see for example USP 4,664,766.

The formula (A) perfluoropolyethers have a good combination of properties, in particular a high viscosity index (V.I.), higher than 240, generally comprised between 250 and 360, a high thermal stability and a pour point lower than -50°C, generally comprised between -60 and -90°C. The combination of said properties makes the formula (A) perfluoropolyethers suitable as lubricants in a wide temperature range, in particular also at low temperatures.

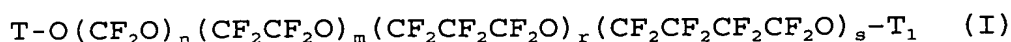
However their thermooxidative stability in the presence of metals is not very high whereby there is a degradation of the perfluoropolyether oils when one operates at temperatures higher than 200°C. Therefore said oils have a more limited use, they generally require the addition of additives to operate at high temperatures (see the comparative Examples).

The need was therefore felt to have available perfluoropolyether oils like those of formula (A) (Fomblin® Z type) but having an improved thermooxidative stability in the presence of metals, substantially maintaining the combination of the rheological properties of said oils of formula (A) as the high

viscosity index and the low pour point.

Perfluoropolyethers satisfying the above mentioned technical problem have now been surprisingly and unexpectedly found.

An object of the present invention are perfluoropolyethers having the following structure formula:



wherein:

- T and T<sub>1</sub>, equal to or different from each other are selected from CF<sub>3</sub>-, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-, ClCF<sub>2</sub>-, ClCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-;
- n, m, r, s are integers such that the number average molecular weight is comprised between 700 and 100,000, preferably between 1,500 and 20,000;
- the m/n ratio is comprised between 2 and 20, preferably between 2 and 10;
- the (r+s)/(n+m+r+s) ratio is comprised between 0.05 and 0.2, preferably between 0.07 and 0.2;
- the n/(n+m+r+s) ratio ranges from 0.05 to 0.40, preferably from 0.1 to 0.3;

the perfluorooxyalkylene units being statistically distributed along the polymeric backbone.

The invention compounds are utilized in the lubrication field, in particular they have the same uses of the formula (A) commercial compounds (Fomblin® Z) but they show a higher



thermooxidative stability in the presence of metals. In particular the formula (I) compounds having a number average molecular weight in the range 1,500-20,000 (viscosity between 10 cSt and 1,000 cSt at 20°C), are used as lubricant oils showing a high thermooxidative stability.

The invention perfluoropolyether oils, with respect to the known perfluoropolyether oils having a comparable viscosity, show an increase of thermooxidative stability in the presence of metals of about 30°C or higher.

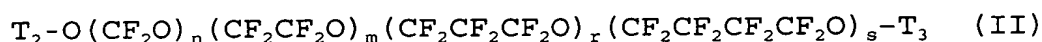
The stability of the formula (I) compounds when used as lubricants can be further increased by the addition of thermal stabilizers of perfluoropolyethers. For example, perfluoropolyethers having a functionality of the phosphines, phosphates, phosphazenes, benzothiazoles, triazines, amines, substituted amines type, can be mentioned.

Furthermore the formula (I) invention compounds, besides being characterized by a high thermooxidative stability, also show a high viscosity index (V.I.), generally higher than 250, preferably higher than 290, combined with a pour point value lower than -50°C, preferably lower than -60°C. This combination of properties allows the use of the invention compounds as lubricants in a wide range of temperatures, even at low temperatures.

Tests carried out by the Applicant have shown that com-

pounds having the same structure of formula (I) invention compounds but with values of at least one of the ratios  $m/n$  and  $(r+s)/(n+m+r+s)$ , outside the ranges, characterizing the formula (I) compounds, do not show the property combination of the invention compounds, in particular the thermooxidative stability in the presence of metals.

A further object of the present invention are linear perfluoropolyethers having the following structure formula:



wherein:

- $T_2, T_3$ , equal to or different from each other are selected from  $-(CF_2)_zCOF$  wherein  $z = 0, 1, 2, 3$ ,  $CF_3-$ ,  $CF_3CF_2-$ ,  $C_3F_7-$ ,  $C_4F_9-$ ,  $ClCF_2-$ ,  $ClCF_2CF_2-$ , wherein the total moles of the end groups comprise from 0.5% by moles to 50% by moles of  $-COF$  groups;
- $n, m, r, s$  are integers such that the polymer number average molecular weight is in the range 700-100,000, preferably 1,500-20,000;
- the  $m/n$  ratio is comprised between 2 and 20, preferably between 2 and 10;
- the  $(r+s)/(n+m+r+s)$  ratio is comprised between 0.05 and 0.2, preferably between 0.07 and 0.2;
- the  $n/(n+m+r+s)$  ratio ranges from 0.05 to 0.4, preferably from 0.1 to 0.3;

wherein the perfluorooxyalkylene units are statistically distributed along the polymeric backbone.

By exhaustive fluorination of the formula (II) compounds it is possible to obtain the formula (I) compounds.

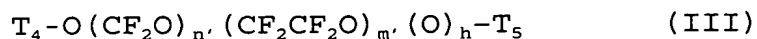
The compounds of formula (II) containing the -COF end groups can be used to confer oil- and hydrorepellence to various materials, for example stone materials.

Besides, said compounds containing -COF end groups can be transformed into other compounds with other functional end groups, for example -COOH by hydrolysis, or -COOR (with  $R=CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ) by hydrolysis in hydroalcoholic medium. The latter compounds can be transformed into other compounds with classic functional end groups of the organic chemistry, for example, into functional groups of aminic, alcoholic, aldehydic, salified, nitrilic, amidic type. See for example USP 3,810,874. These compounds are used in the surface treatment of various substrata to confer thereto properties as for example hydro- and oil-repellence or reduction of the friction coefficient, or they can be used as comonomers for obtaining block polymers as for example polyesters, polyurethanes or polyamides for the use at low temperatures.

The preparation process of the compounds of formula (II) comprising step a) of the preparation process of the compounds of formula (I) is described hereinafter.

Another object of the present invention is a process for the preparation of formula (I) PFPEs comprising the following steps:

- a) preparation of the compound of formula (II) by gradual addition, under stirring, of the formula (III) peroxidic compound:



wherein  $T_4$ ,  $T_5$ , equal to or different from each other, are selected from  $CF_3-$ ,  $CF_3CF_2-$ ,  $-COF$ ,  $-CF_2COF$ ,  $XCF_2-$ ,  $XCF_2CF_2-$  wherein  $X = Cl$ ,  $-OR''_f$  wherein  $R''_f$  is a  $C_1-C_3$  perfluoroalkyl, having a  $n'/(n'+m')$  ratio from 0.05 to 0.25 and a  $h/(n'+m')$  ratio from 0.1 to 0.3 and a PO content, defined as grams of active oxygen/100 grams of compound, from 1.8 to 4, preferably from 2 to 3.8, to a reaction medium formed by a perfluoropolyether oil, contained in a reactor, maintained at a constant temperature in the range  $150^\circ C-250^\circ C$ , preferably  $230-250^\circ C$ , so as to have a PO of the reaction mixture between 0 and 0.5, preferably between 0 and 0.2, by continuously extracting the reaction mixture and heating the collected fractions not containing the starting perfluoropolyether oil at temperatures comprised between  $220$  and  $250^\circ C$  until complete removal of the residual peroxidic groups, obtaining the compound of formula (II);

b) fluorination of compound (II) with the obtainment of compound of formula (I).

Alternatively step a) can be carried out by using as reaction medium, instead of the perfluoropolyether oil, the previously obtained compound of formula (II).

The peroxidic perfluoropolyethers of formula (III) are known compounds and can be prepared by oxypolymerization of tetrafluoroethylene at temperatures comprised between  $-100^{\circ}\text{C}$  and  $-40^{\circ}\text{C}$ , started in the presence of UV light and/or radical chemical initiator. See for example USP 5,744,651.

In step a) the compound (III) is added to the preheated reaction medium, preferably with a flow-rate comprised between 0.1 and 1.3 kg/h per Kg of reaction medium.

The fluorination process of step b) is known and can be carried out with gaseous fluorine at temperatures comprised between  $150$  and  $250^{\circ}\text{C}$  and/or photochemically at temperatures comprised between  $-40^{\circ}\text{C}$  and  $+200^{\circ}\text{C}$ . See for example USP 4,664,766.

After step b) it is possible to subject compound (I) to molecular distillation to separate fractions having a different molecular weight useful for the various uses in lubrication. In this way fractions can substantially be prepared having improved thermooxidative features with respect to the commercial fractions of Fomblin® Z.

As perfluoropolyether oils, to be used both in the preparation of the compounds of formula (I) and (II), the compounds of formula (A) marketed as Fomblin® Z, or other perfluoropolyether oils as for example Fomblin® Y, Krytox®, Demnum®, can for example be used.

Some Examples follow for illustrative but not limitative purposes of the present invention.

### EXAMPLES

#### Characterization

##### - Kinematic viscosity

The kinematic viscosity measurements have been carried out with Cannon-Fenske type viscometers previously calibrated at 20°C, 40°C and at 100°C.

##### - Viscosity index

The viscosity index determination is carried out by using the kinematic viscosity data at 40°C and at 100°C by applying the ASTM D 2270 method.

##### - Thermogravimetric analysis (TGA)

The thermogravimetric analysis is carried out by using the DU PONT 951 instrument, putting about 20 mg of the sample in the platinum measurement cell and using a temperature gradient equal to 10°C/min in air atmosphere.

##### - Pour Point

It has been determined according to the ASTM D 97-66 me-

thod.

- **Number average molecular weight**

It has been determined by  $^{19}\text{F}$  NMR analysis.

- **Peroxidic content (PO) determination by iodometric titration**

The peroxidic content analysis of the perfluoropolyether oil is carried out according to the following procedure: a weighed amount of oil (some grams) is dissolved in about 20 ml of an halogenated solvent (CFC 113 or Galden® ZV 60), 1 ml of acetic acid and 30 ml of a sodium iodide solution at 5% in isopropyl alcohol are added. It is put under strong stirring for about 15 minutes and the iodine developed from the reaction with the peroxide is titrated with an aqueous solution of sodium thiosulphate having a known titre, by using a potentiometric titrator Mettler DL 40 equipped with platinum electrode and reference electrode. The content of peroxide PO is expressed in g of active oxygen (MW = 16) for 100 g of oil.

- **Thermooxidative stability**

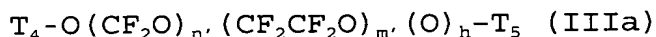
As thermooxidative stability measure, both in the presence and in absence of metals, it is meant the temperature at which there is a loss of 50% by weight of the compound determined by thermogravimetric analysis.

EXAMPLE 1

195 g of a perfluoropolyether of formula (A) wherein  $R_f$ ,  $R_f'$  are  $-CF_3$ ,  $-C_2F_5$ ,  $ClCF_2-$ ,  $ClCF_2CF_2-$ ,  $p/q$  equal to 0.75 and having number average molecular weight of 12,000 are introduced in a 500 ml round bottomed glass flask, equipped with stirring, dropping funnel, inlet for nitrogen and with a siphon for the gas and liquid outlet placed so that the level of the reactants in the flask is maintained constant.

It is put under stirring, and it is heated with an oil bath until reaching a temperature of 230°C.

172 grams/h of a peroxidic perfluoropolyether of formula:



wherein the end groups  $T_4$ ,  $T_5$  are  $CF_3-$  (8%) and  $CF_3CF_2-$  (92%), the number average molecular weight is equal to 9,060, with  $h/(m'+n') = 0.16$  such that the peroxidic content (PO) determined by iodometric analysis is equal to 2.3 g active oxygen/100g of perfluoropolyether and the molar ratio  $n'/(n'+m') = 0.229$  with a content of ether units  $CF_2O-$  equal to 0.204 moles/100 g of perfluoropolyether, are fed into the reactor for 10 hours, through the dropping funnel, contemporaneously fluxing nitrogen.

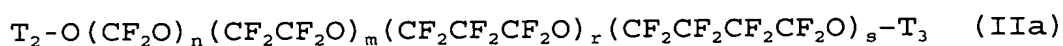
The collected compound in the first 6 hours is eliminated since it contains perfluoropolyether of formula (A).

In the following 4 hours, 554 grams are collected of substantially non peroxidic compound, which is subsequently



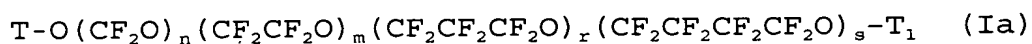
heated in a stirred reactor, at 240°C until the complete removal of the small amounts of residual PO.

537 g of compound having the following structure formula:



are obtained, wherein the end groups  $T_2$ ,  $T_3$ , equal to or different from each other, are  $CF_3-$  (7% by moles),  $CF_3CF_2-$  (86%),  $CF_3CF_2CF_2-$  (3%),  $CF_3CF_2CF_2CF_2-$  (3%),  $-CF_2COF$  (1%); the number average molecular weight is equal to 6,950 and the molar ratios of the chain units are respectively:  $m/n = 2.23$ ;  $n/(n+m+r+s) = 0.285$ ;  $(r+s)/(m+n+r+s) = 0.078$ .

The compound is introduced in a photochemical reactor, equipped with a 150W high pressure mercury lamp and subjected to fluorination at the temperature of 50°C with a fluorine flow equal to 5 litres/h. After 11 hours the compound is discharged and by the analysis it results to be the compound of formula:



wherein  $T$  and  $T_1$ , equal to or different from each other, are  $CF_3-$  (10% by moles),  $CF_3CF_2-$  (85%),  $CF_3CF_2CF_2-$  (2.5%) and  $CF_3CF_2CF_2CF_2-$  (2.5%) having a number average molecular weight equal to 6,930 and with molar ratios of the chain units respectively equal to  $m/n = 2.23$ ;  $n/(n+m+r+s) = 0.285$ ;  $(r+s)/(m+n+r+s) = 0.078$ .

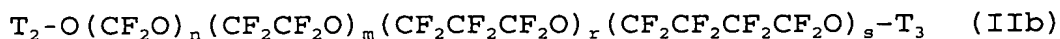
The so obtained compound is subjected to molecular

distillation under vacuum at 280°C obtaining two fractions: a distillate of 182 g equal to 34% and a residue of 354 g equal to 66%. The residue of formula (Ia) has a number average molecular weight of 11,600 and results to have a viscosity of 229 cSt at 20°C, a pour point of -60°C and a viscosity index (V.I.) equal to 295.

The characteristics of said residue as viscosity at 20°C are of the same order of magnitude of Fomblin Z 25.

#### EXAMPLE 2

In a 500 ml round bottomed glass flask, equipped with stirring, dropping funnel, inlet for nitrogen and a siphon for the gas and liquid outlet placed so that the level of the reactants in the flask is maintained constant, 160 g of a perfluoropolyether of formula:

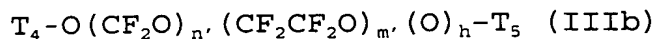


are introduced, wherein  $T_2$ ,  $T_3$ , equal to or different from each other, are  $CF_3-$  (8% by moles),  $CF_3CF_2-$  (87%),  $CF_3CF_2CF_2-$  (2%),  $CF_3CF_2CF_2CF_2-$  (2.5%),  $-CF_2COF$  (0.5%), having a number average molecular weight 7,000, wherein the molar ratios of the chain units are respectively:  $m/n = 2.51$ ;  $n/(n+m+r+s) = 0.261$ ;  $(r+s)/(m+n+r+s) = 0.075$ .

It is subjected to stirring and heated with oil bath until reaching a temperature of 230°C.

Then 198 grams/h of a peroxidic perfluoropolyether of

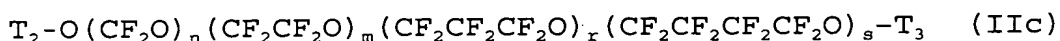
formula:



wherein the end groups  $T_4$ ,  $T_5$  are  $CF_3-$  (6% by moles) and  $CF_3CF_2-$  (94%), the number average molecular weight is equal to 9,700, with  $h/(n'+m') = 0.185$  such that the peroxidic content (PO) is equal to 2.7 g active oxygen/100g of perfluoropolyether and the molar ratio  $n'/(n'+m') = 0.198$  with a content of ether units  $-CF_2O-$  equal to 0.172 moles/100 g of perfluoropolyether, are fed into the reactor for 6 hours, through the dropping funnel under nitrogen flow.

In six hours 840 grams are collected of substantially non peroxidic compound which is subsequently heated in a stirred reactor, at 240°C until complete removal of the small amounts of residual PO.

814 g of compound having the following structure formula:



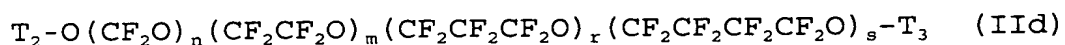
are obtained, wherein the end groups  $T_2$ ,  $T_3$ , equal to or different from each other are  $CF_3-$  (8%),  $CF_3CF_2-$  (87%),  $CF_3CF_2CF_2-$  (2%) and  $CF_3CF_2CF_2CF_2-$  (2.5%),  $-CF_2COF$  (0.5%); the number average molecular weight is equal to 7,000 and wherein the molar ratios of the chain units are respectively:  $m/n = 2.51$ ;  $n/(n+m+r+s) = 0.261$ ;  $(r+s)/(m+n+r+s) = 0.075$ .

### EXAMPLE 3

With the same modalities of the Example 1, 250 g of

formula (A) perfluoropolyether of the Example 1 are fed, it is heated at 230°C. Successively 115 g/h of the peroxidic perfluoropolyether of the Example 2 are fed for 14 hours. The compound collected in the first 10 hours is eliminated since it contains the formula (A) perfluoropolyether.

In the following 4 hours, 345 grams of non peroxidic compound are collected, having the following formula:



wherein the end groups  $T_2$ ,  $T_3$ , equal to or different from each other, are  $CF_3-$  (6%),  $CF_3CF_2-$  (84%),  $CF_3CF_2CF_2-$  (4%),  $CF_3CF_2CF_2CF_2-$  (5%),  $-CF_2COF$  (1%); the number average molecular weight is equal to 6,350, the molar ratios between the chain units are respectively  $m/n = 2.44$ ;  $n/(n+m+r+s) = 0.266$ ;  $(r+s)/(m+n+r+s) = 0.086$ .

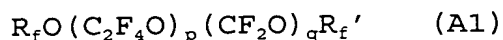
#### EXAMPLE 4

The compound obtained in the Example 1 having molecular weight equal to 11,600 after addition of 2% of alumina ( $Al_2O_3$ ) is subjected to thermogravimetric analysis (TGA). The alumina is usually employed as reactant to simulate the perfluoropolyether oil stability in the presence of metals as a function of temperature.

The effected thermogravimetric analysis gives a value of  $T_{1/2}$ , i.e. the temperature at which there is a loss of 50% by weight of the compound, equal to 295°C.

EXAMPLE 5 (comparative)

The TGA analysis is carried out on a commercial Fomblin® Z 25 having a viscosity of 245 cSt at 20°C and formula:



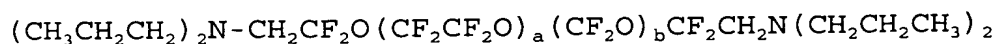
wherein the end groups  $R_f$ ,  $R_f'$ , equal to or different from each other, are  $CF_3-$  (49% by moles),  $CF_3CF_2-$  (6%),  $ClCF_2-$  (28%),  $ClCF_2CF_2-$  (17%); the p/q ratio is equal to 0.64. The content of ether units  $-CF_2O-$  is equal to 0.672 moles/100 g of polymer.

The oil is additioned with 2% of alumina and subjected to TGA analysis, as in the Example 4, obtaining a value of  $T_{1/2} = 260^\circ C$ .

By comparing the results of the TGAs it follows that the perfluoropolyether oil of the Example 1 characterized in the Example 4 results to have an increase of thermooxidative stability of  $35^\circ C$  in comparison with formula (A) commercial perfluoropolyether oils.

EXAMPLE 6

The compound obtained in the Example 1 having molecular weight equal to 11,600 is additioned with 2% of alumina and with 1% of stabilizer bis-dipropylamine perfluoropolyether having the following structure:



and a number average molecular weight of 2,000 and wherein the a/b ratio = 0.67.

The mixture is subjected to TGA analysis under the same conditions of the Example 4 obtaining a  $T_{1/2}$  value equal to 324°C.

EXAMPLE 7 (comparative)

The commercial Fomblin® Z 25 used in the Example 5 (comparative) is charged with 2% of alumina and with 1% of the stabilizer used in the Example 6.

The mixture is subjected to TGA under the same conditions of the Example 4 obtaining a  $T_{1/2}$  value equal to 297°C.

The perfluoropolyether oil of formula (I) of the present invention, additioned with a stabilizer, results to have an increase of thermooxidative stability of 27°C in comparison with the commercial perfluoropolyether oils of formula (A) additioned with the same stabilizer.

EXAMPLE 8

5.07 g of compound obtained in the Example 1 having molecular weight equal to 11,600 are charged with 107 mg of alumina (2% by weight on the polymer) and heated at 200°C for 24 hours.

At the end of the thermal treatment the perfluoropolyether results to have an average molecular weight equal to 10,300 (reduction of 11% with respect to the initial molecular weight) and a weight loss equal to 4.9%.

Repeating the test but using Fomblin® Z 25 of the Example

5 (comparative) it is noticed the complete degradation of the commercial perfluoropolyether (loss in weight = 98%).

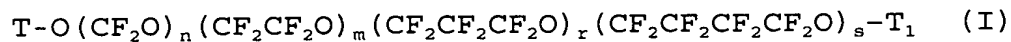
EXAMPLE 9

The compound obtained in the Example 1 having molecular weight equal to 11,600 is subjected to thermogravimetric analysis (TGA) in absence of metals.

The thermogravimetric analysis carried out in the presence of N<sub>2</sub> and air gives a T<sub>1/2</sub> value respectively of 434°C and 433°C.

## CLAIMS

1. Linear perfluoropolyethers having the following structure formula:



wherein:

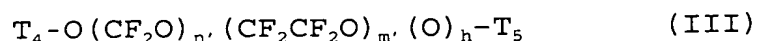
- T and T<sub>1</sub>, equal to or different from each other are selected from CF<sub>3</sub>-, CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>-, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>-, ClCF<sub>2</sub>-, ClCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-;
- n, m, r, s are integers such that the number average molecular weight is comprised between 700 and 100,000, preferably between 1,500 and 20,000;
- the m/n ratio is comprised between 2 and 20, preferably between 2 and 10;
- the (r+s)/(n+m+r+s) ratio is comprised between 0.05 and 0.2, preferably between 0.07 and 0.2;
- the n/(n+m+r+s) ratio ranges from 0.05 to 0.40, preferably from 0.1 to 0.3;

wherein the perfluorooxyalkylene units are statistically distributed along the polymeric chain.

2. Perfluoropolyethers according to claim 1, wherein the number average molecular weight is in the range 1,500 - 20,000 (viscosity between 10 cSt and 1,000 cSt at 20°C).
3. Perfluoropolyethers according to claims 1-2 additioned with thermal stabilizers of perfluoropolyethers.



4. Perfluoropolyethers according to claim 3, wherein the thermal stabilizers are selected from perfluoropolyethers having functionality of the phosphines, phosphates, phosphazenes, benzothiazoles, triazines, amines, substituted amines type.
5. Perfluoropolyethers according to claims 1-4, wherein T and T<sub>1</sub>, besides the indicated meanings, are also  $-(CF_2)_zCOF$  wherein  $z = 0, 1, 2, 3$ , and wherein the total moles of the end groups comprise from 0.5% by moles to 50% by moles of  $-COF$  groups.
6. Perfluoropolyethers according to claims 1-5, wherein the  $COF$  end groups are transformed into other functional groups.
7. Perfluoropolyethers according to claim 6, wherein the functional end groups are selected from  $COOH$ ,  $COOR$  (with  $R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ ), aminic, alcoholic, aldehydic, salified, nitrilic, amidic functional groups.
8. A process for the preparation of the formula (I) perfluoropolyethers according to claim 1 comprising the following steps:
  - a) preparation of the compound of claim 5 by gradual addition, under stirring, of the formula (III) peroxidic compound:

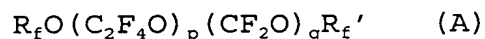


wherein  $T_4$ ,  $T_5$ , equal to or different from each other, are selected from  $CF_3-$ ,  $CF_3CF_2-$ ,  $-COF$ ,  $-CF_2C-OF$ ,  $XCF_2-$ ,  $XCF_2CF_2-$  wherein  $X = Cl$ ,  $-OR'_f$  wherein  $R'_f$  is a  $C_1-C_3$  perfluoroalkyl, having a  $n'/(n'+m')$  ratio from 0.05 to 0.25 and a  $h/(n'+m')$  ratio from 0.1 to 0.3 and a PO content, defined as grams of active oxygen/100 grams of compound, from 1.8 to 4, preferably from 2 to 3.8, to a reaction medium formed by a perfluoropolyether oil, contained in a reactor, maintained at a constant temperature in the range  $150^\circ C-250^\circ C$ , preferably  $230-250^\circ C$ , so as to have a PO of the reaction mixture between 0 and 0.5, preferably between 0 and 0.2, by continuously extracting the reaction mixture and heating the collected fractions not containing the initial perfluoropolyether oil at temperatures comprised between 220 and  $250^\circ C$  until complete removal of the residual peroxidic groups, obtaining the claim 5 compound;

- b) fluorination of the compound obtained in a) with the obtainment of the formula (I) compound.

9. A process according to claim 8, wherein the step a) is carried out by using as reaction medium, instead of a perfluoropolyether oil, the perfluoropolyether of claim

- 5.
10. A process according to claims 8-9, wherein in step a) the compound (III) is added to the preheated reaction medium, with a flow-rate comprised between 0.1 and 1.3 kg/h per Kg of reaction medium.
11. A process according to claims 8-10, wherein after step b) the compound (I) is subjected to molecular distillation to separate fractions having a different molecular weight.
12. A process according to claims 8-11, wherein the perfluoropolyether oil to be used in the preparation of the compounds of formula (I) and of claim 5 is a perfluoropolyether of formula (A)



- with  $R_f$  and  $R_f'$  equal to or different from each other selected from  $CF_3-$ ,  $C_2F_5-$ ,  $ClCF_2-$ ,  $ClCF_2CF_2-$ ; p and q are variable indexes, whose sum gives the number average molecular weight and whose p/q ratio ranges from 0.1 to 10.
13. Use of the perfluoropolyethers of claims 1-4 as lubricants.
14. Use of the perfluoropolyethers of claims 5-7 to confer hydro- and oil-repellence to surfaces.